

**Формування функціональних та біосумісних композиційних покриттів на сплавах титану і заліза, зміцнених вуглецевими нанотрубками та елементами втілення, за умов екстремальних енергетичних впливів**

**Формирование функциональных и биосовместимых композиционных покрытий на сплавах титана и железа, упрочненных углеродными нанотрубками и элементами внедрения, в условиях экстремальных энергетических влияний**

**The functional and biocompatible composition coverages formation on Ti- and Fe-alloys, with hardened by carbon nanotubes and intrusion elements, at the terms of extreme power influences**

**1. Номер державної реєстрації теми - 0112U003184, НТУУ «КПІ» - 2510-ф.**

**2. Науковий керівник - д.ф.-м.н., член-кореспондент НАН України, проф. Сидоренко С.І., Сидоренко С.И., Sidorenko S.I.**

**3. Суть розробки, основні результати.**

**(укр.)**

Вперше розвинуто наукові основи принципово нового способу формування біосумісних (із сплавами титану) покриттів з вуглецевими нанотрубками (ВНТ) на полікристалічних шарах окису кремнію з нікелевими та залізними каталітичними центрами, які отримані методом CVD для імплантатів, протезів опорно-рушійного апарату людини та медичних інструментів. Вперше була запропонована модель фізико-хімічних процесів формування композиційних покриттів при лазерному опромінюванні підкладок з ВНТ з попередньо нанесеним шаром порошку гідроксиапатиту.

Із використанням методів електроіскрового (ЕІЛ) та лазерного (ЛЛ) легування запропоновано створення покриттів на сплавах заліза різного функціонального призначення з підвищеними фізико-механічними властивостями. При застосуванні нових технологічних прийомів ЕІЛ та ЛЛ з використанням насичувальних середовищ комплексного складу (за рахунок дворазової зміни насичувальної атмосфери під час ЕІЛ та додавання порошкоподібних карбідів  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ , графіту у рідинне середовище та з використанням під час ЛЛ порошкоподібних ( $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ) та пастоподібних вуглецевміщуючих обмазок) встановлена можливість збільшення поверхневої твердості сплавів заліза до 4 – 10 ГПа та підвищення рівня зносостійкості у 4 – 8 разів внаслідок додаткового збагачення поверхні карбідами, нітридами та карбонітридами. Розвинуто методи розрахунку розподілу температури в приповерхневому шарі сплавів заліза та його зміну з часом в процесі ЛЛ. Запропоновано механізм зміцнення матеріалу в зоні лазерної дії за наявності обмазок.

**(рос.)**

Впервые развито научные основы принципиально нового способа формирования биосовместимых (со сплавами титана) покрытий с углеродными нанотрубками (УНТ) на поликристаллических слоях окиси кремния с никелевыми и железными каталитическими центрами, полученные методом CVD для имплантатов, протезов опорно-двигательного аппарата человека и медицинских инструментов. Впервые была предложена модель физико-химических процессов формирования композиционных покрытий при лазерном облучении подложек с УНТ с предварительно нанесенным слоем порошка гидроксипатита.

С использованием методов электроискрового (ЭИЛ) и лазерного (ЛЛ) легирования предложено создание покрытий на сплавах железа различного функционального назначения с повышенными физико-механическими свойствами. При применении новых технологических приемов ЭИЛ и ЛЛ с использованием насыщающих сред комплексного состава (за счет двукратного изменения насыщающей атмосферы при ЭИЛ и добавления порошкообразных карбидов  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ , графита в жидкостную среду и с использованием при ЛЛ порошкообразных ( $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ) и пастообразных углеродосодержащих обмазок) установлена возможность увеличения поверхностной твердости сплавов железа до

4 - 10 ГПа и повышения уровня износостойкости в 4 - 8 раз вследствие дополнительного обогащения поверхности карбидами, нитридами и карбонитридами. Развита методика расчета распределения температуры в приповерхностном слое сплавов железа и его изменение с течением времени в процессе ЛЛ. Предложен механизм упрочнения материала в зоне лазерного воздействия при наличии обмазок.

(англ.)

For the first time the scientific basis of a fundamentally new method of forming biocompatible (titanium alloy) coating of carbon nanotubes (CNT) in polycrystalline silicon oxide layers with nickel and iron catalytic centers are obtained by CVD for implants, dentures support-the driving apparatus of human and medical instruments were developed. For the first time a model of physical and chemical processes of the composite coatings formation under laser irradiation of CNT substrates with pre-coated with a layer of hydroxyapatite powder were proposed.

Since using the Electric-spark alloying (ESA) and Laser alloying (LA) the creation of coatings of different functions with improved physical and mechanical properties on iron alloys were proposed. In the application of new technological methods ESA and LA at complex composition saturated environments using (by two-time changes saturated atmosphere during ESA and add powdered carbides  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , TiC, ZrC, graphite in liquid environment and at the using during LA powder (TiC, TiN) and carbon-containing paste) is set the increase surface hardness alloys of iron to 4 - 10 GPa and increase durability in 4 - 8 times due to additional surface enrichment carbides, nitrides and carbonitrides. A methods of the temperature distribution calculating in the surface layer of iron alloys and changes over time at the LA were developed. The mechanism of material hardening in the area of laser irradiation at the paste presence was proposed.

#### **4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності.**

1. С.І. Сидоренко, Є.В. Іващенко, Н.В. Франчік. Вплив процесів на поверхні на дифузійне масоперенесення і формування нерівноважних дискретно-неоднорідних структур в об'ємі // Свідectvo про реєстрацію авторського права на твір наукового характеру № 55122 від 2.06.2014 р.
2. С.І. Сидоренко, Є.В. Іващенко, Н.В. Франчік. Вплив високоградієнтних температурних полів в зоні лазерної дії на поверхню сплавів заліза на дифузійне масоперенесення і формування структури в об'ємі приповерхневих шарів. Розрахунки, моделі, експеримент // Свідectvo про реєстрацію авторського права на твір наукового характеру № 55123 від 2.06.2014 р.
3. С.І. Сидоренко, Є.В. Іващенко, Н.В. Франчік. Вплив процесів на поверхні під дією комбінованої лазерної та хіміко-термічної обробки на багатостадійне дифузійне формування структури в об'ємі приповерхневих шарів // Свідectvo про реєстрацію авторського права на твір наукового характеру № 55124 від 2.06.2014 р.
4. С.І. Сидоренко, Є.В. Іващенко, Г.Г. Лобачова. Вплив хімічного складу комплексного насичувального середовища на формування структури в об'ємі приповерхневого шару сплавів заліза в процесі електроіскрового легування // Свідectvo про реєстрацію авторського права на твір наукового характеру № 56620 від 24.09.2014 р.
5. С.І. Сидоренко, Є.В. Іващенко, Г.Г. Лобачова. Закономірності керованого формування структурно-фазових станів в приповерхневих шарах сплавів заліза за умов електроіскрового легування перехідними металами (Zr, Ti, Cr) у насичувальних середовищах з елементами проникнення (C, N) // Свідectvo про реєстрацію авторського права на твір наукового характеру № 56619 від 24.09.2014 р.

#### **5.Порівняння зі світовими аналогами.**

Результати роботи відповідають світовому рівню завдяки застосуванню комплексу сучасних експериментальних методів дослідження (трансмисійної електронної мікроскопії, растрової електронної мікроскопії, мікрорентгеноспектрального аналізу, рентгеноструктурного аналізу, тощо), високому рівню наукового узагальнення, створенню

якісних моделей процесів в поверхневих шарах при високоенергетичній електроіскровій та лазерній обробці, формуванні ВНТ і біосумісних покриттів та розвитку фізико-матеріалознавчих основ змінюючих технологій. Отримані результати дозволили розробити принципово новий спосіб формування біосумісних покриттів для імплантатів та протезів опорно-рушійного апарату людини, які за своїми фізико-механічними та біологічними властивостями перевищують існуючі аналоги і водночас можуть бути економічно-вигідними для широкого застосування.

## **6. Економічна привабливість для просування на ринок**

Отримані наукові результати мають практичний інтерес, оскільки пропонують принципово новий спосіб формування біосумісних покриттів для імплантатів та протезів опорно-рушійного апарату людини, а також створення покриттів на сплавах заліза різного функціонального призначення з підвищеними фізико-механічними властивостями із використанням методу електроіскрового та лазерного легування.

Нові технологічні прийоми застосованих обробок (за екстремальних умов) дозволяють створити біосумісні та функціональні покриття з високими експлуатаційними характеристиками:

- збільшення мікротвердості від 500 до 700 % (в залежності від типу та параметрів обробки);
- інтенсифікація процесу обробки (тривалість обробки зменшується в 1,5 – 2 рази);
- збільшення зносостійкості від 2 до 8 разів.

## **7. Потенційні користувачі (галузі, міністерства, підприємства, організації).**

Отримані наукові результати та встановлені в роботі закономірності структурно-фазових перетворень є важливими у практичному аспекті при розробці наукових основ створення як біосумісних покриттів, так і функціональних композиційних покриттів, одержаних методами високоенергетичної обробки, для впровадження у виробництво при виготовленні штучних протезів, імплантатів в стоматології, медичного інструменту, а також зміцнення робочих поверхонь деталей машин та різального інструменту.

Результати, отримані за даною тематикою, можуть застосовуватися на науково-виробничих та науково-дослідних підприємствах, що займаються розробкою як матеріалів для медицини, так і деталей, що працюють в умовах тертя та зношування.

Можливі користувачі: компанія «Вітадент ЛТД», м. Запоріжжя (створення імплантатів); ООО «Інпрайд», м. Запоріжжя (створення штучних протезів); Центр стоматологічного вживлення та протезування «ММ», м. Львів; підприємства з виробництва різального інструменту ТОВ «Київський верстатобудівний завод», м. Київ; ДП «Вінницятрансприлад», м. Вінниця; ПАТ «Вінницький інструментальний завод», м. Вінниця; ТОВ АТ «Механіка», м. Київ.

## **8. Стан готовності розробки.**

Вперше розроблено наукові основи принципово нового способу формування біосумісних покриттів з вуглецевими нанотрубками для імплантатів, протезів опорно-рушійного апарату людини та медичних інструментів, а також розроблено наукові основи методів формування композиційних покриттів на сплавах заліза різного функціонального призначення з підвищеними фізико-механічними властивостями при застосуванні нових технологічних прийомів лазерного та електроіскрового легування.

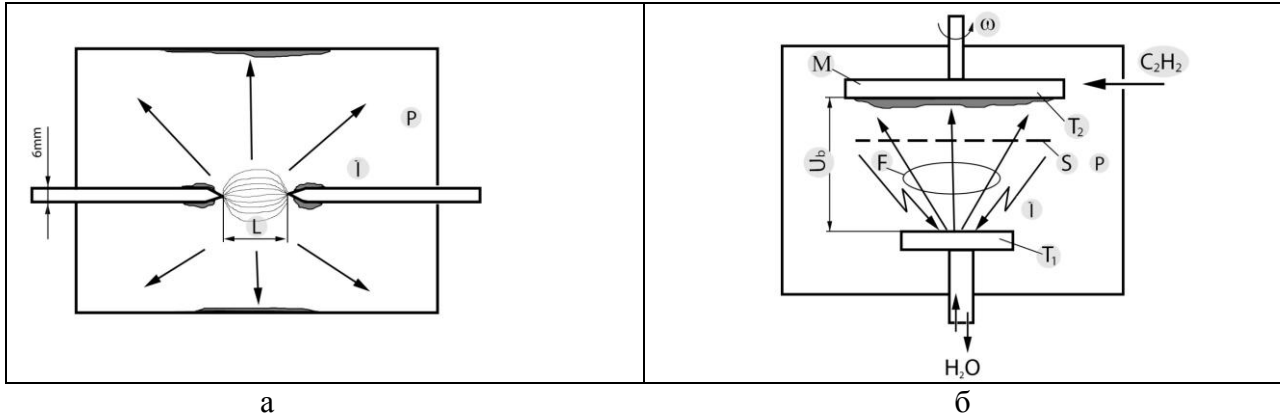
## **9. Існуючі результати впровадження.**

Результати роботи впроваджено в навчальний процес: розроблено нові лабораторні роботи «Іонно-плазмовий метод отримання вуглецевих нанотрубок»; «Високотемпературний диференційний термічний аналіз»; «Визначення кінетики масоперенесення в процесі формування багатокомпонентних покриттів методом пошарового електроіскрового легування» в рамках курсу «Основи техніки фізичного експерименту», розроблений новий модуль курсу лекцій «Високоенергетичні методи отримання біосумісних матеріалів».

Захищено дві кандидатські дисертації, підготовлені розділи докторської дисертації. Видано одну монографію, підготовлено навчальний посібник.

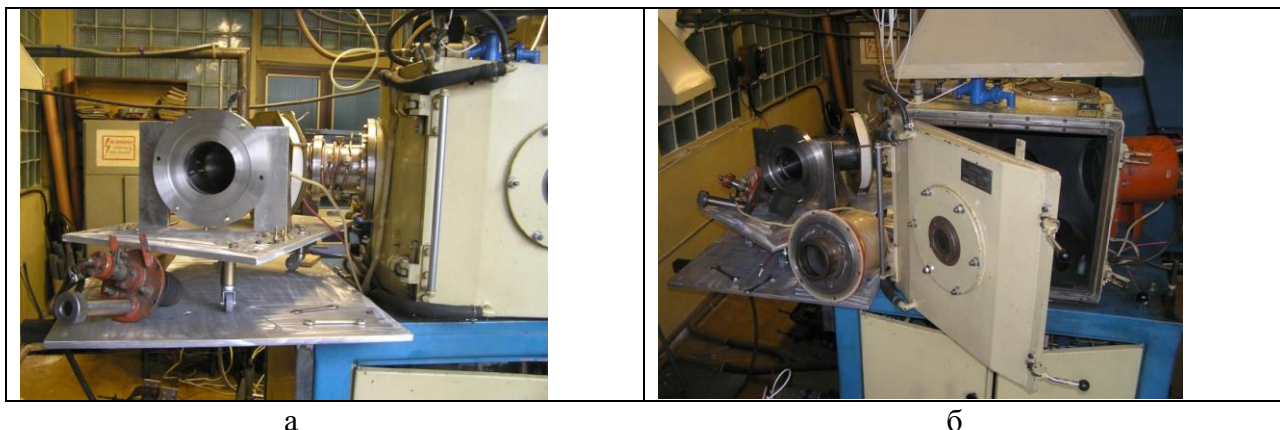
#### 10. Назва підрозділу, телефон, E-mail

НТУУ "КПІ", інженерно-фізичний факультет, кафедра фізики металів,  
454-97-74, [ivashchenko@kpm.kpi.ua](mailto:ivashchenko@kpm.kpi.ua)



Методи вирощування вуглецевих нанотрубок:

- а – традиційний метод (дугове розпилення графітових електродів);  
б – розроблений в роботі метод, при якому установка має 10 ступенів волі, що суттєво розширює можливості керування їх структурою та властивостями



Модернізована установка на базі ННВ-6,6 з електромагнітним сепаратором вуглецевої плазми: а – вид з боку; б – вид зверху

#### 11. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання розробки

1. С.І. Сидоренко, Є.В. Іващенко, Н.В. Франчік. Комбінована обробка поверхні сплавів заліза в реакційних насичувальних середовищах. Серія монографій «Проблеми прикладного і теоретичного матеріалознавства». Вип.6. – К.: Наукова думка, 2013. – 227 с.
2. V.E. Panarin, I.L. Oborsky. Electrospray coating to the hypereutectic alloy on the iron basis with interstitial phases // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. 2012. №3, с. 167-170.

3. Panarin W.E., Oborski I.L. Elektroiskrowe powłoki hipereutektycznych stopów na osnowie żelaza z międzywęzłowymi fazami // Zeszyte Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, nr 284, Mechanika z. 84, nr 3/2012. 4 с.
4. I. Smolina. Structure and phase structure of electro-spark Zr coatings on titanium alloys, Journal Challenges of Modern Technology Vol. 3 (No 2), April-June 2012, ISSN 2082-2863. p. 12-14.
5. С.І. Сидоренко, Є.В. Іващенко, Г.Г. Лобачова, Ю.М. Гаврилюк. Створення зміцнених покриттів на низьковуглецевій сталі методом електроіскрового легування у середовищах змінного складу // Нові технології. Науковий вісник Ін-ту економіки і нових технологій. Кременчук: - 2013.- № 3-4 (41-42).- С.3-7.
6. С.І. Сидоренко, Є.В. Іващенко, Г.Г. Лобачова, Н.В. Франчік. Зносостійкість поверхневих зон сплавів заліза після електроіскрового легування та лазерної обробки у насичувальних середовищах комплексного складу // Проблеми тертя та зношування. – № 3(64), – 2014. – С. 105 – 109.
7. С.І. Сидоренко, Є.В. Іващенко, Г.Г. Лобачова. Особливості формування структури та властивості покриттів на сталі після електроіскрового легування у рідинних насичувальних середовищах з вуглецьвмісними порошками // Металознавство та обробка металів. – № 3, – 2014. – С. – 22 - 25.
8. S. Sidorenko, E. Ivashchenko, G. Lobachova. Diffusion distribution of elements in nearsurface zone of Fe-alloys at the Electric-spark alloying and subsequent Chemical heat treatment //International workshop “Diffusion, Stress, Segregation and Reactions”. Book of abstracts. – June 1-7 2012, Cherkasy, Ukraine. – P. 156 – 159.
9. В.Є. Панарін, М.Є. Славільний, А.І. Хомінич, В.М. Писаренко, В.Р. Дем'янов. Кількісний аналіз зображень нікелевих каталітичних центрів для вирощування вуглецевих нанотрубок методом CVD // IV Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні», Київ, НТУУ «КПІ», 19-20 квітня 2012 р.2 с
10. V.E. Panarin, I.L. Oborsky. Electrosark coating to the hypereutectic alloy on the iron basis with interstitial phases // Міжнародна Українсько-Польська науково-технічна конференція: «Techno and Design», 19–21 червня 2012р., Київ, Київський національний університет технологій та дизайну (КНУТД). 1 с.
11. В.Е.Панарин, Н.Е.Славильный, А.И. Хоминич. Выращивание углеродных нанотрубок на изоляционных и токопроводящих подложках в установке ионно-плазменного напыления // Международная научная конференция: : «Функциональная база нанoeлектроники», 2012, Кацивели, 30 сентября-5 Октября. Харьковский национальный университет радиоэлектроники (ХНУРЕ). 1 с
12. Panarin W.E., Oborski I.L. Elektroiskrowe powłoki hipereutektycznych stopów na osnowie żelaza z międzywęzłowymi fazami // VI Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna na temat: Modułowe technologie i konstrukcje w budowie maszyn – MTK-2012. Rzeszów – Łódź, 22-25 Maja 2012r. Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego. Warszawa. P.2.
13. Г.Г. Лобачова, Є.В. Іващенко, О.В. Бовсунівський. Вплив комбінованих середовищ на структуру та мікротвердість електроіскрових покриттів на сталі Ст.3 // Тези міжнародної науково-технічної конференції “Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 4”, м. Київ, Україна, 20 – 21 грудня 2012 р. – С. 66 – 68.
14. Є.В. Іващенко, Г.Г. Лобачова, Савіцький О.В. Зміцнення поверхневих шарів Fe-Ti сплавів іонно-плазмовою обробкою // Тези міжнародної науково-технічної конференції “Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 4”, м. Київ, Україна, 20 – 21 грудня 2012 р. – С. 48 – 49.
15. Лобачёва Г.Г., Иващенко Е.В. Структура и свойства функциональных покрытий на стали, полученных двухстадийным электроискровым легированием в насыщающих средах // Тезисы докладов. 4-я Международная конференция "HighMatTech-2013", Киев, Украина, 7-11 октября 2013 г. - С. 332.

16. Панарин В.Е., Свавильный М. Е., Хоминич А.І., Иващенко Е. В. Количественная обработка изображений никелевых каталитических центров для выращивания углеродных нанотрубок // Тезисы докладов. 4-я Международная конференция "HighMatTech-2013", Киев, Украина, 7-11 октября 2013 г. - С. 198.
17. Г.Г. Лобачёва, Е.В.Иващенко. Структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях сплавов железа при электроискровом легировании переходными металлами с использованием комбинированных насыщающих сред // Тезисы докладов международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы физико-химического материаловедения», 30 сентября – 4 октября 2013 г., г. Макеевка, Украина. – С. 114.
18. С.І. Сидоренко, Є.В. Иващенко, Н.В. Франчік. Фазові та структурні перетворення в приповерхневих шарах сплавів заліза з Cr та Ti при комбінованій лазерній та хіміко-термічній обробці в реакційних насичувальних середовищах // Тезиси IV Міжнародної наукової конференції «Нанорозмерні системи: строєння, своївства, технології» (НАНСИС–2013), 19 - 22 листопада 2013 г., Київ, Україна. – С. 265.
19. С.І. Сидоренко, Є.В. Иващенко, Г.Г. Лобачова. Формування багат шарових покриттів на сплавах заліза електроіскровим легуванням цирконієм, титаном і хромом // Тезиси IV Міжнародної наукової конференції «Нанорозмерні системи: строєння, своївства, технології» (НАНСИС–2013), 19 - 22 листопада 2013 г., Київ, Україна. – С. 264.
20. В.Е. Панарин, М.Е. Свавильный, А.И. Хоминич, Е.В. Иващенко. Получение наноструктурного углерода на установках ионно-плазменного напыления с дуговым распылением катода // Тезисы IV Международной научной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (НАНСИС–2013), 19 - 22 ноября 2013 г., Киев, Украина. – С. 346.
21. Панарін В.Є., Колюх М.І., Черненко В.В. Кількісна обробка зображень вуглецевих нанотрубок, вирощених методом CVD // Матеріали Шостої міжнародної конференції студентів та аспірантів «До високих технологій на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», 10-12 квітня 2013 року, Київ, Україна. - С. 32.
22. Г.Г. Лобачова, Є.В. Иващенко, О.В. Бовсунівський. Створення багатокомпонентних покриттів на сплавах заліза пошаровим електроіскровим легуванням перехідними металами // Матеріали VII науково-технічної конференції молодих учених і спеціалістів «Сварка і родствєнні технології», 22 – 24 травня 2013 г., Київ Україна. – С. 109.
23. Г.Г. Лобачова, Є.В. Иващенко, Савіцький О.В.. Нанесення функціональних покриттів на сталь Ст.3 методом електроіскрового легування хромом та титаном у змінних насичувальних середовищах // Матеріали VII науково-технічної конференції молодих учених і спеціалістів «Сварка і родствєнні технології», 22 – 24 травня 2013 г., Київ Україна. – С. 108.
24. Панарин В.Е., Свавильный Н.Е., Хоминич А.И., Сидоренко С.И. О возможности управления свойствами углеродных нанотрубок, полученных на установке ионно-плазменного напыления // Сборник научных трудов VI Международной научной конференции «Функциональная база нанoeлектроники», 30 сентября – 4 октября 2013 г., г. Алушта, Крым. – С. 52 – 56.
25. С.І. Сидоренко, Є.В. Иващенко, В.Є. Панарін, Н.В. Франчик. Про формування наукових основ технологій отримання матеріалів в граничних станах // Матеріали XII Всеукраїнської науково-практичної конференції «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра», Київ, Україна, 15 квітня 2014 р. – С. 865 - 874.
26. Лобачова Г.Г., Бовсунівський О.В. Формування покриттів на залізі пошаровим електроіскровим легуванням Zr, Ti, Cr-анодами // Збірка тез доповідей сьомої міжнародної конференції студентів та аспірантів «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», Київ, Україна, 16 – 17 квітня 2014 р. – С. 9.

27. G.G. Lobachova, Ie.V. Ivashchenko, N.A. Shapovalova. Formation of functional coatings on Fe-alloys at the two-stage electric-spark alloying in saturating atmospheres // Збірка тез доповідей сьомої міжнародної конференції студентів та аспірантів “Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів”, Київ, Україна, 16 – 17 квітня 2014 р. – С. 37.
28. Лобачова Г.Г., Іващенко Є.В., Савіцький О.В. Нанесення легувальних покриттів на конструкційну сталь Ст.3 методом електроіскрового нанесення хрому та титану у змінних насичувальних середовищах // Збірка тез доповідей сьомої міжнародної конференції студентів та аспірантів “Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів”, Київ, Україна, 16 – 17 квітня 2014 р. – С. 46.
29. G.G. Lobachova, Ie.V. Ivashchenko, O.V. Savitskiy. Ionic nitriding of double models alloys of iron at different temterature of processing // Збірка тез доповідей сьомої міжнародної конференції студентів та аспірантів “Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів”, Київ, Україна, 16 – 17 квітня 2014 р. – С. 47.
30. S.I. Sidorenko, Ie.V. Ivashchenko, N.V. Franchik. Structural transformations in surface layers of Fe-alloys with Cr and Ti at laser alloying // Збірка тез доповідей сьомої міжнародної конференції студентів та аспірантів “Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів”, Київ, Україна, 16 – 17 квітня 2014 р. – С. 54.
31. Панарін В.Є., Свавільний М.Є., Іващенко Є.В., Хомінич А.І. Біосумісні композиційні покриття, зміцнені вуглецевими нанотрубками // Збірка тез доповідей сьомої міжнародної конференції студентів та аспірантів “Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів”, Київ, Україна, 16 – 17 квітня 2014 р. – С. 76.